

精密自在金属集積型ハイブリッドナノ材料の創製

Creation of Novel Organic-Metallic Hybrid Nano Materials

Based on Fine-Controlled Metal Assembling Functions

研究代表者 樋口昌芳（物質・材料研究機構 主幹研究員）

Masayoshi HIGUCHI, Senior Researcher, National Institute for Materials Science

我々の生活は、新しい物質や材料の出現によって大きく変化する。例えば、20世紀に登場したプラスチックは軽く強い材料として生活を快適にしてきた。最近注目されているナノ科学、すなわちナノメートルを舞台にした新しいサイエンスは、材料開発においても大きな進展を促し、サッカーボール状分子といった従来にない物質を生み出している。

本研究の第一の目的は、申請者自身が見出したナノ技術 (*Nature*, 2002) を深化させることで、繊維や合成ゴムといった高分子と、金属イオンや金属微粒子を極めて精密に組み合わせた材料（有機・金属ハイブリッドナノ材料）を開発することである。これらの新物質において理論的に予想されている特異な光・電子物性を引き出し、それを利用したデバイスを構築することを本研究の第二の目的とする。さらに、それら新物質の分解性とリサイクル特性を詳細に検討し、新物質と環境との適合性を図ることを第三の目的とする。

Novel functional materials change our lives dramatically. For instance plastics invented in 20th century have made our daily lives more comfortable due to their excellent properties combined toughness with lightness. A brand-new science on nano-meter order, what we call, nano-science also creates various materials such as football-like molecules.

The first aim of this project is creating organic-metallic hybrid nano-materials by precise combination of organic polymers such as fibers or synthetic rubbers with metal ions or nano-particles. The second aim is revealing their photochemical or electrochemical properties and making devices based on their unique functions. The third aim is investigating degradation and recycling properties of the hybrid materials for environmentally safety use.

1. 研究目的

生体内の光合成や呼吸反応では、有機高分子であるタンパク質内部の微量の金属種が反応活性中心として決定的な役割を果たしている。有機高分子がつくる三次元空間内に精密に金属種を配置させた時、高効率の電子移動やエネルギー変換が達成される。生体に似たシステムを人工的に作れば類似の機能あるいは生命を超える機能が得られるのではないかと、多くの高分子錯体（有機高分子と鉄や銅などの金属イオンとの複合物質）が合成

されてきた。

高分子内部に位置と個数を精密に制御して金属イオンを導入することで、有機ユニットと金属ユニットの異なる物性の相乗作用が期待される。有機/金属ハイブリッドナノ材料は、有機ユニットと金属イオンや金属クラスターをナノサイズで精密に複合化させた材料であり、量子効果などに基づいた従来にない電子・光・磁気・触媒機能の発現や医薬などへの応用が期待される。また、従来の共有結合のみからなる有機材料にはない、こ

れらナノ複合物質を用いるメリットは、個々のユニット（機能モジュール）を単純に混ぜ合わせるのみで、精密複合化や高次構造の形成が可能な点であり、材料の回収や再利用も容易となる。

本研究の第一の目的は、申請者自身が見出したナノ技術を深化させることで、有機モジュールと、金属イオンや金属微粒子を極めて精密に組み合わせた材料（有機・金属ハイブリッドナノ材料）を開発することである。これらの新物質において理論的に予想されている特異な光・電子物性を引き出し、それを利用したデバイスを構築することを本研究の第二の目的とする。さらに、それら新物質の分解性とリサイクル特性を検討し、新物質と環境との適合性を図ることを第三の目的とする。以上、本研究は、有機高分子と金属種との精密な複合化を実現することで、従来にない新規な光・電子物性の発現とそれを利用したデバイスの開発を目的とする。

2. 研究経過

具体的には、イミンやピリジン環を有する有機モジュールの合成を行った。このイミン窒素やピリジン窒素は金属に対して高い配位特性を有するため、得られた高分子は金属イオンや金属クラスターを多数取り込むことが可能となる。この特性を利用して、（1）ビス（ターピリジル）ベンゼンを有機モジュールとして金属イオンとの複合化を行い、高分子主鎖に金属イオンが導入された高分子錯体を合成した。（2）イミンを複数個有するフェニルアゾメチンマクロサイクルを合成し、この有機モジュールへの精密金属集積特性と電気化学的特性を明らかにした。これまでに、フェニルアゾメチン dendroliマーにおいて、高分子内部に多数の金属種が極めて精密に集積されることを既に明らかにしており、同様の手法を用いることで、上述の有機モジュール

への金属集積特性を紫外可視吸収スペクトル測定などから明らかにした。

ハイブリッド化は、有機モジュールと様々な金属種を有機溶媒に溶かして単に混合するのみで完了するため、その操作は極めて簡単である。得られたハイブリッド物質に関して、酸化還元特性やエレクトロクロミック特性を明らかにしたところ、以下のように興味深い物性を示すことを見出し、デバイスへの応用への可能性を示すことができた。

3. 研究成果

3-1. マルチカラーエレクトロクロミック材料

π 共役有機配位子を用いて高分子主鎖に金属イオンを導入すれば、電子移動性に優れた高分子が得られるだけでなく、電気や光によって金属や配位子の電子状態を変化させることで電子・光物性や磁性を制御できると期待される。ターピリジンと2価の鉄イオンからなる錯体はMLCTに基づき青色を呈することが知られている。そこで、ターピリジル基を両末端に有するビス（ターピリジル）ベンゼンと酢酸鉄（II）を混合することで、濃青色の高分子錯体を得た（図1）。

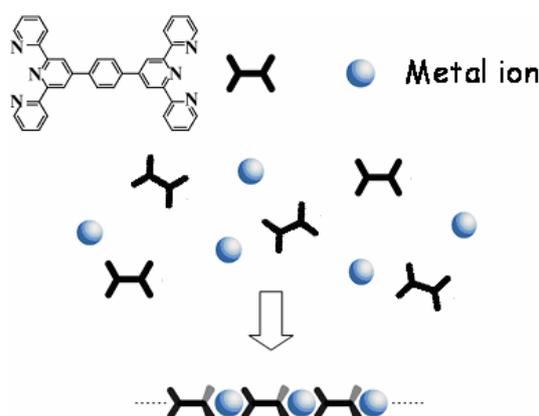


図1 ビス（ターピリジル）ベンゼンと金属イオンからなるハイブリッド高分子の模式図

この高分子錯体は、サイクリックボルタンメトリーにおいて、鉄イオンのレドックスに基づく可逆な酸化還元波を示した。さらに、この高分子錯体をITO基板上にスピんキャストし、有機溶媒中で電位を印可すると鉄イオンの価数の変化に応じて膜の色が濃青色から無色へと変化することを見いだした。このエレクトロクロミック変化は高速かつ可逆であった（図2）。

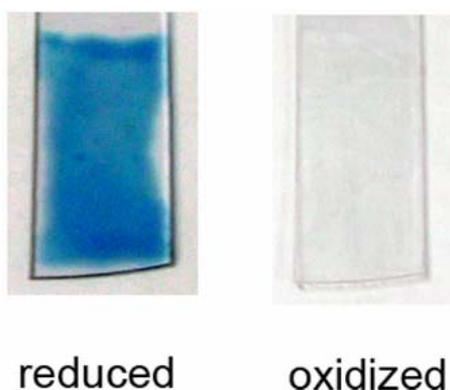


図2 ビス（ターピリジル）ベンゼンと塩化鉄（I I）からなるハイブリッド高分子のエレクトロクロミック特性

一方、酢酸コバルトとビス（ターピリジル）ベンゼンからなる高分子錯体では、赤色に呈色することを見出した。

さらに、酢酸鉄と酢酸コバルトを導入した高分子錯体を合成したところ、異なる酸化還元電位でそれぞれの金属イオンが酸化されるため、この新型高分子錯体が単独のポリマーでマルチカラーを表現できるエレクトロクロミック材料となることを発見した。また、有機配位子に電子吸引基を導入することで、高分子錯体における金属イオンの酸化還元電位や呈色の波長をコントロールできることに成功した。

3-2. マルチイオンセンシング材料

有機／金属ハイブリッドナノ物質にお

いて、レドックス活性を示すのは金属ユニットだけとは限らない。ケトンとアミンの脱水縮合反応を用いて、新規な環状ポリフェニルアゾメチンを合成した（図3）。この有機物は電気化学的に不活性であり、サイクリックボルタンメトリーにおいてレドックス波は示さない。ところが、この溶液に塩化スズなどの金属塩を添加すると、有機ユニットの酸化還元に基づくレドックス波が発現することを見いだした。さらに、この系では金属イオンの添加量によって酸化還元電位をコントロールすることが可能であった。さらに、紫外可視吸収スペクトル測定における等吸収点の段階的シフトからこの環状化合物への金属集積が段階的に起きていることを発見した。この結果、複数の金属イオンを電気化学的にセンシングできる物質となることが判明した。

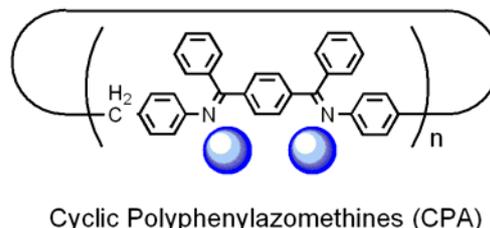


図3 環状ポリフェニルアゾメチンの構造と金属集積の模式図

4. 今後の研究課題と発展

今回の研究により、優れたエレクトロクロミック特性やマルチイオンセンシングが可能な有機・金属ハイブリッド物質の開発に成功した。しかしながら、有機モジュールとなりうる有機物の種類は膨大であり、一方金属種もイオン、クラスター、価数の変化を含めれば極めて多種多様の形態で存在する。従って、有機・金属ハイブリッドナノ材料を構成する有機物と金属種の組み合わせの数はほぼ無限と言え、組み合わせの適切な選択によ

って、例えば、高いエネルギー密度を持つものはバッテリーの電極材料へ利用可能であるし、白金などの金属クラスターを高度に分散させた複合物質は燃料電池における触媒反応の高効率化に役立つと考えられる。その他にも、高いガス吸着特性を脱硫装置へと利用したり、複合材料特有の分解・リサイクル特性を利用すれば、新しい環境適合プラスチックとして、バンパーや車の内装に利用可能と期待されるなど、応用材料としての可能性は非常に多岐にわたる。

また、有機・金属ハイブリッドナノ材料は、これまでに全くない材料群であり、有機物と金属の単なる足し算でない新しい電子・光物性の発現が理論的に期待されており、純粋科学としての興味も大きく、今後、金属種と有機物をより精密に

複合化する手法を開拓することが特異機能の発現において重要になるであろう。

5. 発表論文リスト

1. Fine-Control of Metal Ion Assembly in Novel Topological Poly(phenylazomethine)s, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Trans. MRS-J.*, **2005**, *30*, 623-626.
2. Functional Modules: Metal Ion Assembly in Novel Topological Poly(phenylazomethine)s, M. Higuchi, D. G. Kurth, K. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **2006**, *499*, 234-241.